

## Kupfer(II)-Komplexverbindungen mit organischen Liganden (VIII) Kupfer(II)-salicylat- und -*o*-kresotinat Komplexe mit Äthanol

J. KRÁTSMÁR-ŠMOGROVIČ, O. HULKOVÁ, B. LUČANSKÁ, M. BLAHOVÁ

*Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät  
der Komenský-Universität, Bratislava*

Die Möglichkeit des Äthanoleinbauens als Molekülligand in die innere Sphäre des Kupfer(II)-salicylat- und -*o*-kresotinat-Komplexes wird studiert.

Über den Einbau aliphatischer Alkohole als Molekülligand in die innere Sphäre von Kupfer(II)-Komplexen der Arylkarbonsäuren stehen zur Zeit nur wenige Angaben zur Verfügung. Im Falle des Kupfer(II)-benzoats wurden Addukte mit Äthanol [1] bzw. *n*-Butanol [2] der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{R}-\text{OH})$  isoliert. Analoge der Addukte mit *n*-Butanol sind auch im Falle der Kupfer(II)-salze verschiedener substituierter Derivate der Benzoesäure (*p*-Toluylsäure, *p*-Methoxybenzoesäure, *p*-Brombenzoesäure und *p*-Nitrobenzoesäure) beschrieben [2]. Aus dem Studium der magnetischen Eigenschaften bzw. dem Charakter der optischen Spektren folgt für diese Verbindungen die Struktur zweikerniger Kupfer(II)-Komplexe mit einer Bindungswechselwirkung zwischen Cu(II)-Atomen, wie sie typisch für das Monohydrat des Kupfer(II)-acetats ist. Im Falle des Kupfer(II)-salicylats wurde bisher keine Bildung von Addukten mit aliphatischen Alkoholen festgestellt. Beispielsweise wurde beim Umkristallisieren einer der zwei bekannten Modifikationen des Kupfer(II)-salicylat-Tetrahydrats aus einer gesättigten Lösung im verdünnten Äthanol kein Einbau von Äthanolmolekeln in die innere Komplexsphäre festgestellt [3]. In der Arbeit [4] haben wir über die Herstellung der Verbindung  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{Cu}_2$  berichtet, der wir die Zusammensetzung



zugeschrieben haben. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen des präparativen Studiums der Reaktionen von Kupfer(II)-salicylat- und Kupfer(II)-*o*-kresotinat-Aquokomplexen bzw. des wasserfreien Kupfer(II)-salicylats mit Äthanol, über die in dieser Arbeit berichtet wird, war es nötig, dieser Verbindung eine weitere Aufmerksamkeit zu widmen und die ursprünglich ausgesprochene Ansicht über ihre Zusammensetzung zu revidieren.

### Experimenteller Teil

#### *Chemikalien*

Das Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Dihydrat, das wasserfreie Kupfer(II)-salicylat [5] und  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$  [4] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die *o*-Kresotinsäure (3-Methylsalicylsäure) (Fa. Ciba rein) wurde aus Wasser umkristallisiert. Die übrigen Chemikalien waren tschechoslowakische Erzeugnisse des Reinheitsgrades zur Analyse oder reinst.

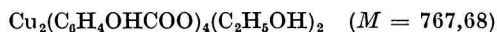
### 1. Darstellung von $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$

Das Äthanoladdukt des Kupfer(II)-salicylats kristallisierte spontan aus der konzentrierten Lösung, die durch Auflösen von Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Dihydrat und Salicylsäure (Molverhältnis 1 : 2,5) in 96 % Äthanol bei Zimmertemperatur hergestellt wurde.

Dazu werden 5 g des Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Dihydrats ( $1,22 \cdot 10^{-2}$  Mol) und 4,2 g der Salicylsäure ( $3,05 \cdot 10^{-2}$  Mol) in 40 ml Äthanol gelöst. Nach ungefähr zwei Stunden werden die gebildeten grünen Kristalle abfiltriert, gründlich mit kaltem Äthanol gewaschen und im Exsikkator über Silikagel (bei Zimmertemperatur und Normaldruck) getrocknet. Wir isolierten 2,1 g von dem Endprodukt.

Die Zusammensetzung der isolierten Verbindung wurde durch Kupfer-, Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung sichergestellt. Der Kupfergehalt wurde nach dem Zusammenbrennen der Einwaage und Überführen des Rückstandes in Kupfer(II)-nitrat chelatometrisch mit  $10^{-2}$  M Chelaton III und Murexid als Indikator ermittelt. Der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt wurden elementaranalytisch bestimmt.

#### Analyse



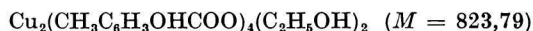
ber.:	16,55 % Cu,	50,06 % C,	4,20 % H;
gef.:	16,51 % Cu,	50,18 % C,	4,21 % H.

### 2. Darstellung von $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$

Diese Verbindung kristallisiert spontan nach dem Abkühlen (auf ca.  $0^\circ\text{C}$ ) einer bei  $60-65^\circ\text{C}$  gesättigten Lösung von  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$  und der *o*-Kresotinsäure in 96 % Äthanol. 5 g  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $6,36 \cdot 10^{-3}$  Mol) und 2,4 g *o*-Kresotinsäure ( $1,59 \cdot 10^{-2}$  Mol) werden in 450 ml Äthanol gelöst. Das grüngefärbte, aus der kalten Lösung kristallisierende Produkt wurde isoliert, gründlich mit kaltem Äthanol gewaschen und im Trockenschrank bei  $60^\circ\text{C}$  (bis zur Gewichtskonstanz) getrocknet. Man erhielt 3,5 g Endprodukt.

Die Zusammensetzung wurde durch Kupfer-, Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung festgestellt.

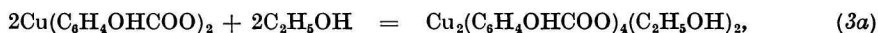
#### Analyse

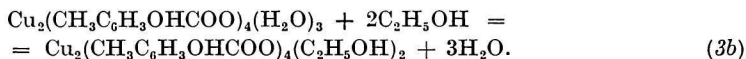


ber.:	15,42 % Cu,	52,48 % C,	4,89 % H;
gef.:	15,43 % Cu,	52,40 % C,	4,78 % H.

### 3. Heterogene Reaktionen von wasserfreiem Kupfer(II)-salicylat und $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ mit Äthanol dampfen

Die Reaktionen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, wobei eine bekannte Menge der Ausgangsstoffe in gesättigter Äthanolatmosphäre 48–60 Stunden aufbewahrt war. Die Endprodukte wurden im Exsikkator über Silikagel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichtsänderungen stimmten mit den berechneten Werten für die Reaktionen gemäß folgendem Schema, überein:





Die Ergebnisse sind mit den Analysen der Endprodukte in Tab. 1 angeführt. Die Reaktion des braungefärbten wasserfreien Kupfer(II)-salicylats mit Äthanoldämpfen ist mit einer markanten Farbänderung verbunden; das Endprodukt ist grüngefärbt. Dagegen ist die Umsetzung des grünen  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$  mit Äthanoldämpfen nur mit einer Veränderung der Farbtönung verbunden. Das Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Dihydrat bildet bei der Reaktion mit Äthanoldämpfen kein definiertes Endprodukt.

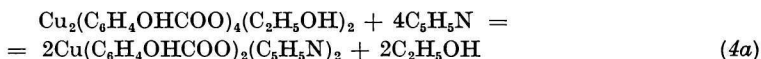
Tabelle 1

Berechnete und verzeichnete Gewichtsänderungen der Einwaagen: 3a)  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ , 3b)  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  bei heterogenen Reaktionen mit Äthanoldämpfen und Analyse der Endprodukte

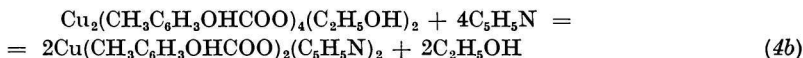
Einwaage der Ausgangsstoffe g	Gewicht der Endprodukte g		% Cu		% C		% H		
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
3a	1,8572	2,1105	2,1073	16,55	16,44	50,06	49,90	4,20	4,39
	1,7615	2,0017	2,0018	16,55	16,46	50,06	50,11	4,20	4,03
3b	0,7835	0,8215	0,8200	15,42	15,32	52,48	52,75	4,89	5,00
	0,9997	1,0481	1,0479	15,42	15,50	52,48	52,68	4,89	4,93

#### 4. Heterogene Reaktionen des $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ und $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ mit Pyridindämpfen

Die Reaktionen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, indem eingewogene Ausgangsstoffe (mit beiden Fortgängen hergestellt) in einer gesättigten Pyridinatmosphäre 48–56 Stunden aufbewahrt wurden. Die Proben wurden dann im Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die gefundenen Gewichtsänderungen waren in befriedigender Übereinstimmung mit den berechneten Werten für den Verlauf der Reaktionen, entsprechend dem Schema:



blau,



violett.

Die Ergebnisse sind zusammen mit den Analysenangaben in Tab. 2 angeführt.

Bei der Reaktion des  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  mit Pyridindämpfen wurde, ähnlich wie im Falle des  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$  [6], die Bildung eines blaugefärbten, höheren Pyridinaddukts beobachtet, das beim Trocknen einen Teil des gebundenen Pyridins, mit Entstehung des violetten Bis(o-kresotinato-pyridin)-kupfer(II)-Komplexes, abgibt.

Tabelle 2

Berechnete und gefundene Gewichtsänderungen der Einwaagen:

4a)  $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  die Präparate 1 und 3a,4b)  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  die Präparate 2 und 3b bei heterogenen Reaktionen mit Pyridindämpfen und Analyse der Endprodukte

Einwaage der Ausgangsstoffe g		Gewicht der Endprodukte g		% Cu		% N	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
4a	0,5012 (1)	0,6476	0,6496	12,81	12,88	5,65	5,76
	1,0014 (1)	1,2940	1,3004	12,81	12,83	5,65	5,75
	0,5003 (3a)	0,6464	0,6508	12,81	12,64	5,65	5,78
	0,5007 (3a)	0,6470	0,6493	12,81	12,70	5,65	5,72
4b	1,0106 (2)	1,2857	1,2876	12,13	12,05	5,34	5,41
	0,5005 (2)	0,6367	0,6360	12,13	12,09	5,34	5,30
	0,5014 (3b)	0,6379	0,6383	12,13	12,03	5,34	5,44
	0,5053 (3b)	0,6429	0,6438	12,13	12,05	5,34	5,41

## 5. Zusammensetzung und kristallographische Eigenschaften der Verbindung

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{Cu}_2$ , die als  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  beschrieben wurde [4]

a) Papierchromatographischer Nachweis von Salicylat- und *o*-Kresotinat-Ionen

Die Suspension von 1 g  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{Cu}_2$  in 40 ml Wasser und 3 ml Salzsäure wurde innerhalb weniger Minuten zum Sieden gebracht. Die freien organischen Säuren wurden nach dem Abkühlen mit Äther extrahiert. Die mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird dann abgedampft und der Rückstand gründlich homogenisiert. Auf impregniertes chromatographisches Papier Schleicher-Schüll 2043 B wurden 20 bzw. 50  $\mu\text{g}$  des in Alkohol gelösten Rückstandes, sonst eine äquimolare Mischung aus Salicylsäure und *o*-Kresotinsäure und als Standard Salicylsäure bzw. *o*-Kresotinsäure in Mengen von 10 bzw. 25  $\mu\text{g}$ , aufgetragen. Die chromatographische Analyse wurde nach einer Vorschrift [7] durchgeführt, die ursprünglich zur Trennung von Hydroxybenzoesäure-Derivaten ausgearbeitet war. Das Chromatogramm wurde im UV-Licht nachgewiesen; Salicylsäure fluoresziert rotviolett, *o*-Kresotinsäure blauviolett. Mit dem ausgewählten Versuch wurde keine befriedigende Trennung der Salicylsäure von der *o*-Kresotinsäure erreicht. Deswegen haben wir die Methode modifiziert, indem wir den pH-Wert, bzw. die Zusammensetzung, des zur Papierimpregnierung benützten Puffers, änderten. Gute Ergebnisse wurden beim Benützen des Phosphatpuffers (nach Sörensen)  $\text{pH} = 5,29$  erreicht. Die  $R_F$ -Werte betragen: Salicylsäure 0,60; *o*-Kresotinsäure 0,72. Durch Vergleich der Fleckengröße und der Fluoreszenzintensität kann man feststellen, daß das Verhältniss von Salicylsäure und *o*-Kresotinsäure im Säuregemisch, das aus dem Komplex  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{Cu}_2$  isoliert war, praktisch dasselbe ist wie in der hergestellten äquimolaren Mischung.

## b) Bestimmung des gebundenen Äthanol

1 g Verbindung  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{Cu}_2$  wurde in ca. 70 ml Wasser und 3 ml Schwefelsäure su-

spendiert. Durch Erwärmen der Suspension wurde der Komplex zersetzt und das freie Äthanol (zusammen mit Wasser) quantitativ in eine, mit Eis gekühlte Vorlage, abdestilliert. Nach Auffüllen des Destillats auf 100 ml Volumen wurde der Äthanolgehalt der Lösung gaschromatographisch nach den Bedingungen, die der Alkoholbestimmung im Blutserum entsprechen, bestimmt.

### Analyse



ber.: 11,58 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;

gef.: 12,37 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

### c) Kristallographische Charakteristik des Bis(salicylato-*o*-kresotinato-äthanol)-dikupfer-(II)-Komplexes

Die grügefärbten Kriställchen haben tafelartigen Habitus mit überwiegenden [010]-Flächen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als verlängerte Rhomboide in der Richtung [001]. Der stumpfe Winkel, den die Rhomboederseiten einschließen, stimmt ungefähr mit dem röntgenographisch ermittelten, überein. Die Kriställchen löschen in der Richtung [001] unter einem Winkel von ungefähr  $33^\circ$  aus und bilden oft Zusammenwüchse nach [010]. Die Parameter der Elementarzelle und ihre Symmetrie wurde aus den Präzessions- und Drehkristall-Aufnahmen, nach Kalibrierung mit Aluminium bestimmt. Wir haben mit  $\text{CuK}\alpha$  Strahlen ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) exponiert. Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle sind:  $a = 10,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $b = 20,95 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 130^\circ 17'$ ; die Raumsymmetriegruppe wurde aus der regelmäßigen Auslöschung der Reflexionen festgestellt. Die Reflexionsanwesenheit des Typus  $hkl$  ist keine einschränkende Bedingung, Reflexionen des Typus  $h0l$  sind nur für  $l = 2n$  und des Typus  $0k0$  nur für  $k = 2n$  vorhanden. Die Raumgruppe ist  $P2_1/c$ .

Aus den Dimensionen der Elementarzelle folgt, unter der Voraussetzung, daß sie zwei Formeleinheiten  $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  d. h.  $n = 2$  besitzt, die berechnete Dichte  $\rho_{\text{theor}} = 1,444 \text{ g cm}^{-3}$ . Experimentell wurde die Dichte der Kristalle mit der Suspensionmethode im Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und *n*-Heptan bestimmt:  $\rho_{\text{exp}} = 1,470 \text{ g cm}^{-3}$ .

Nach Zusetzung der sichergestellten Werte in die Beziehung nach [10] ergab das Molekulargewicht den Wert  $M = 810$  (berechnet  $M = 795,74$ ).

## Ergebnisse und Diskussion

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der aus äthanolischer Lösung kristallisierenden Kupfer(II)-salicylat-Komplexe sind im großen Maße von der Wasserkonzentration und der freien Salicylsäure in dem System abhängig. Beispielsweise erhielt man nach Lösen äquimolarer Mengen von Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Dihydrat und Salicylsäure in verdünntem Äthanol, die grüne Modifikation des Kupfer(II)-salicylat-Tetrahydrats, die im Vergleich zum Ausgangsstoff ( $\mu = 1,92 \text{ B. M. bei } 295^\circ\text{K}$ ) [3] ein anomal niedriges magnetisches Moment ( $\mu = 1,45 \text{ B. M. bei } 297^\circ\text{K}$ ) [3, 8] besitzt. Der Charakter der Wechselwirkung zwischen den Cu(II)-Atomen, die in der zweiten erwähnten Modifikation die Erniedrigung des magnetischen Moments verursacht, wurde bis jetzt nicht befriedigend erklärt. Dagegen kristallisiert aus dem System Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Komplex — Salicylsäure (Molverhältnis Cu(II) : Salicylsäure = 1 : 2,5) in 96% Äthanol spontan

der Kupfer(II)-salicylat mit gebundenen Äthanol in der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ . Diese Verbindung entsteht auch im Verlauf der heterogenen Reaktion des wasserfreien Kupfer(II)-salicylats mit Äthanoldämpfen, während der Komplex Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Dihydrat unter Einwirkung von Äthanoldämpfen kein definiertes Endprodukt bildet.

Das erhaltene Addukt des Kupfer(II)-salicylat-Komplexes mit Äthanol kann auf Grund seiner Zusammensetzung (analog den beschriebenen Addukten der Kupfer(II)-Komplexe von Arylcarbonsäuren mit aliphatischen Alkoholen [1, 2]), wie auch wegen der typisch grünen Färbung als Zweikernkomplex mit Brückenstruktur formuliert werden, die für das Kupfer(II)-azetat-Monohydrat charakteristisch ist. Diese Annahme wird auch durch Studium der magnetischen Eigenschaften dieses Stoffes [9] unterstützt.

Das Addukt des Kupfer(II)-*o*-kresotinat-Komplexes mit Äthanol der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  entsteht unter ähnlichen Bedingungen wie die analoge Kupfer(II)-salicylat Verbindung, durch Kristallisation aus äthanolischer Lösung bzw. bei der heterogenen Reaktion des  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$  mit Äthanoldämpfen. Die Vorstellung von der zweikernigen Struktur dieser Verbindung unterstützt außer der angeführten Faktoren bei den Äthanoladdukten des Kupfer(II)-salicylats noch die Tatsache, daß in diesem Falle auch die Ausgangsverbindung  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  den zweikernigen Charakter besitzt.

$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  und  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  bieten in heterogenen Reaktionen mit Pyridindämpfen die Endprodukte Bis(salicylato-pyridin)-kupfer(II)-Komplex, bzw. Bis(*o*-kresotinato-pyridin)-kupfer(II)-Komplex (Reaktionsschema 4a, 4b). (Bei der Reaktion des  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  die übergängliche Entstehung von höherem unstablen Pyridinat, das auch ähnlich bei der Reaktion des  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$  mit Pyridindämpfen beobachtet war [6], ist in dem Reaktionsschema nicht bezeichnet.)

Durch die Pyridinwirkung auf die untersuchten Stoffe kommt es also außer der Ausdregung des gebundenen Äthanol auch noch zur Änderung der zweikernigen Struktur auf einfache centrosymmetrische Molekeln, die typisch für die Bis(acido)-diammin-kupfer(II)-Komplexe sind. Durch quantitative Verfolgung dieser Reaktionen, vergleichend die Gewichtsänderungen der Proben mit den berechneten Werten, kann man auch den gebundenen Äthanolgehalt in den Ausgangsstoffen bestätigen.

Im Zusammenhang mit der Isolierung und der Identifizierung der Kupfer(II)-salicylat- und Kupfer(II)-*o*-kresotinat-Addukte mit Äthanol hat sich als nötig gezeigt, die Zusammensetzung der Verbindung aus dem System: Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Komplex — *o*-Kresotinsäure (in Äthanol), der wir die Zusammensetzung  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  zugesprochen haben [4], nachzuprüfen. Die Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{Cu}_2$  die diesem Stoff, nach den Ergebnissen der Elementaranalyse angehört, entspricht auch der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ . Die Richtigkeit der zweiten angeführten Alternative bestätigt eindeutig den Beweis von der Anwesenheit der Salicylat- und *o*-Kresotinat-Ionen in diesem Komplex durch papierchromatographische Analyse in Form von freien Säuren, wie auch durch die Bestimmung des gebundenen Äthanolgehalts (gaschromatographisch). In diesem Falle geht es daher um eine Verbindung die zwei verschiedene Anionliganden (Salicyl- und *o*-Kresotin-Ion in äquimolarem Verhältnis) enthält, die man mit der größten Wahrscheinlichkeit zu den zweikernigen Kupfer(II)-Komplexen wie  $\text{Cu}_2(\text{Sal})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  und  $\text{Cu}_2(\text{o-Kres})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  sind, einreihen kann. Die Vorstellung über die chemische

Individualität dieses Stoffes unterstützen auch die, durch kristallographische Angaben, festgestellten Ergebnisse.

*Die Autoren danken Herrn Ing. M. Bauer, Fachassistent am Lehrstuhl für Gerichtsmedizin der Medizinischen Fakultät der Komenský-Universität, für die Äthanolbestimmung, und Frau Dipl. Pharm. V. Hartelová für die Elementaranalyse.*

## KOMPLEXNÉ ZLÚČENINY MEĎNATÉ S ORGANICKÝMI LIGANDMI (VIII) SALICYLÁTOMEĎNATÉ A *o*-KREZOTINÁTOMEĎNATÉ KOMPLEXY S ETANOLOM

J. Krätšmár-Šmogrovič, O. Hulková, B. Lučanská, M. Blahová

Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty  
Univerzity Komenského, Bratislava

Preparatívne štúdium reakcií dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu  $\text{a Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$  s etanolom (v roztoku) za prítomnosti kyseliny salicylovej, resp. kyseliny *o*-krezotínovej viedlo k izolovaniu aduktov salicylátomeďnatého, resp. *o*-krezotínátomeďnatého komplexu zloženia  $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  a  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ . Tieto zlúčeniny vznikajú aj v priebehu heterogénnych reakcií bezvodého salicylanu meďnatého a  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3$  s param etanolu.

Heterogénne reakcie  $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  a  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  s parami pyridínu vedú k vytlačaniu viazaného etanolu a k zmene dvojjadrovej štruktúry východiskových látok na jednoduché, centrosymetrické molekuly konečných produktov zloženia  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  a  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ .

Ďalším štúdiom zloženia zlúčeniny  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{Cu}_2$ , ktoré sme v práci [4] opísali ako  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ , sa zistilo, že v tomto prípade ide o komplex rovnakého typu, ako sú adukty samotného salicylátomeďnatého komplexu a *o*-krezotínátomeďnatého komplexu s etanolom. Jeho molekuly však obsahujú ako aniónové ligandy kyselinové zvyšky obidvoch kyselín.

Zelenosfarbené kryštáliky zlúčeniny  $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  majú tabuľkovitý habitus s prevládajúcimi plochami [010]. Pod mikroskopom sa javia ako kosodĺžniky, predĺžené v smere [001]. Tupý uhol, ktorý zvierajú strany kosodĺžnikov, približne súhlasí s uhlom  $\beta$  zisteným z röntgenografických údajov. Kryštáliky zhášajú voči smeru [001] pod uhlom približne  $33^\circ$  a často tvoria zrasty podľa [010]. Mriežkové konštanty jednoklonnej základnej bunky sú:  $a = 10,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $b = 20,95 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 130^\circ 17'$ . Priestorová grupa je  $P2_1/c$ ;  $\rho_{\text{teor.}} = 1,444 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{exp.}} = 1,470 \text{ g cm}^{-3}$ . Experimentálne zistená molekulová váha je  $M = 810$ .

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ  
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ (VIII)  
САЛИЦИЛОВЫЕ И *o*-КРЕЗОТИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ С ЭТАНОЛОМ

Ю. Кречмар-Шмогровиц, О. Гулкова, Б. Лучанска, М. Благова

Кафедра неорганической и органической химии  
Фармацевтического факультета Университета им. Коменского,  
Братислава

При препаративном изучении реакции дигидрата бис(салицилато)-диаquoкомплекса двухвалентной меди и  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{ONCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  с этанолом (в растворе) в присутствии салициловой или же *o*-крезотиновой кислоты были изолированы аддукты салицилато- или соответственно *o*-крезотинаатокомплекса двухвалентной меди состава  $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  и  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{ONCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ . Эти соединения получают также во время гетерогенных реакций безводного салицилата двухвалентной меди и  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{ONCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  с парами этанола.

Во время гетерогенных реакций соединений  $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  и  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{ONCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$  с парами пиридина происходит вытеснение присоединенного этанола и изменение двухядерной структуры исходных веществ на простые centrosимметричные молекулы конечных продуктов состава  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  и  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{ONCOO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ .

При дальнейшем изучении состава соединения  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{Cu}_2$ , которое мы в работе [4] описали как  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{ONCOO})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ , нашли, что в этом случае получается комплекс такого же типа, как и аддукты салицилато- и *o*-крезотинаатокомплекса двухвалентной меди с этанолом. Его молекулы, однако, содержат в качестве анионных лигандов кислотные остатки обеих кислот.

Зеленоокрашенные кристаллики соединения



имеют пластинчатый вид с преобладанием плоскостей [010]. Под микроскопом имеют ромбовидную форму, продолженную в направлении [001]. Тупой угол, который образуют стороны ромба, приблизительно, совпадает с углом  $\beta$ , определенным рентгенографически. Кристаллики погашают по отношению к направлению [001] под углом, приблизительно,  $33^\circ$  и образуют часто сростки по [010]. Параметры элементарной моноклинной ячейки следующие:  $a = 10,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $b = 20,95 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 130^\circ 17'$ . Пространственная группа  $P2_1/c$ ;  $\rho_{\text{теор.}} = 1,444 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{эмп.}} = 1,470 \text{ г/см}^3$ . Экспериментально найденный молекулярный вес  $M = 810$ .

Перевела Т. Диллингерова

#### LITERATUR

1. Inoue M., Kishita M., Kubo M., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **84**, 759 (1963).
2. Hatfield W. E., Fountain C. S., Whyman R., *Inorg. Chem.* **5**, 1855 (1966).
3. Inoue M., Kishita M., Kubo M., *Acta Cryst.* **16**, 699 (1963).
4. Krätšmár-Šmogrovič J., Hulková O., Lučanská B., Blahová M., *Chem. zvesti* **19**, 892 (1965).



5. Krätšmár-Šmogrovič J., Jokl V., *Chem. zvesti* **19**, 881 (1965).
6. Krätšmár-Šmogrovič J., Sokolík J., *Chem. zvesti* (im Druck).
7. Wagner G., *Arch. Pharm.* **286**, 269 (1953).
8. Ploquin J., *Bull. Soc. chim. France* **18**, 757 (1951).
9. Hulková O., Kohútová M., Krätšmár-Šmogrovič J., nichtveröffentlichte Ergebnisse.
10. Hanič F., Serátor M., *Chem. zvesti* **18**, 572 (1964).

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1967

*Adresse der Autoren:*

*Doz. Dr. PhMr. Juraj Krätšmár-Šmogrovič, CSc., Ing. Olga Hulková, Dipl. Pharm. Brigita Lučanská, Dipl. Pharm. Mária Blahová, Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät der Komenský-Universität, Bratislava, Kalinčiaková 8.*